

(JP Kokoku Publication No.

WATERRSOLUBLE FILMMFORMING RESIN COMPOSITION

59-005631)

Publication number: JP56065052

Publication date: 1981-05-02

Inventor: KONISHI AKIRA; HAMANAKA KEIICHI; EBARA
TOSHIHARU; SEKIGUCHI HISAFUMI; ARIGA
NAGAROU

Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- international: C09D5/44; C08G18/00; C08G18/58; C08G59/00;
C08G59/14; C08G59/40; C09D5/02; C09D163/00;
C09D175/00; C09D5/44; C08G18/00; C08G59/00;
C09D5/02; C09D163/00; C09D175/00; (IPC1-7):
C08G59/14; C08G59/40; C09D3/58; C09D5/02

- European:

Application number: JP19790139942 19791031

Priority number(s): JP19790139942 19791031

[Report a data error here](#)

Abstract of JP56065052

PURPOSE: To provide a water-soluble thermosetting type film-forming resin compsn. having excellent adhesive properties, water resistance, corrosion resistance and chemical resistance, consisting of a water-soluble epoxy resin-amine adduct and a water-soluble epoxy resin-amine adduct hardener.

CONSTITUTION: There is provided a compsn. consisting of a water-soluble epoxy resin-amine adduct (A), which is neutralized by an acidic material and solubilized, and a water-soluble epoxy resin-amine adduct hardener (B), to which a blocked isocyanate cpd. is partially added. As said adduct (A), the cpd. are preferred which are obtd. by reacting an epoxy resin with a prim. amine and/or a sec. amine and neutralizing the reaction product with an acidic material. As said adduct (B), the cpd. are preferred which are obtd. by reacting an epoxy resin with a prim. amine and/or a sec. amine, partially adding a blocked isocyanate cpd. to the active hydrogen of the resulting reaction product and neutralizing the resulting addition product with an acidic material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物5

【添付書類】

8 014

刊行物5

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公告

⑪ 特 許 公 報(B2) 昭59-5631

⑫ Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公告 昭和59年(1984)2月6日
C 09 D 3/72		6516-4 J	
3/58		6516-4 J	発明の数 1
／ C 09 D 5/40		6516-4 J	

(全8頁)

1

2

⑭ 水溶性被膜用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭54-139942

⑯ 出 願 昭54(1979)10月31日

⑰ 公 開 昭56-65052

⑱ 昭56(1981)6月2日

⑲ 発 明 者 小西 明

千葉県市川市2-8-1 レジデン
ス藤102号

⑳ 発 明 者 浜中 啓一

千葉県市川市3-11-60-2

㉑ 発 明 者 江原 俊治

市原市原田台4-4

㉒ 発 明 者 関口 尚史

千葉県大宮台5-6-10

㉓ 発 明 者 有賀 長郎

千葉県小仲台町1207-1 第2相
毛ハイツ16棟104号

㉔ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉕ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

㉖ 参考文献

特 開 昭51-103135 (JP, A)

特 開 昭51-136225 (JP, A)

特 開 昭52-11228 (JP, A)

特 開 昭54-93024 (JP, A)

㉗ 特許請求の範囲

1 それぞれ酸性物質で中和され水溶性化された、水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)と、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B)とから成る水溶性熱硬化型被膜形成用樹脂組成物。

2 上記の水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)が、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物を

酸性物質で中和せしめたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3 前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B)が、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物中の活性水素に、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を、少なくとも2個のブロック化されたイソシアネート基を存在せしめるような割合で付加させて得られる付加生成物を酸性物質で中和せしめたものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B)とを、後者硬化剤(B)中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(A)中の活性水素に対して10〜100当量多となるような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は密着性、耐水性、耐食性および耐薬品性などにすぐれたエポキシ樹脂をベースとする水溶性熱硬化型被膜形成用樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂を用いた被膜組成物がすぐれた耐食性および付着性を有することは広く知られているが、その反面において、この樹脂を用いた低公害ないしは省資源を目的とした無溶剤塗料、ハイソリッド塗料、粉体塗料、エマルジョン塗料、または水溶性塗料にあつては、一般的にいつて、エポキシ樹脂本来の特性が100%生かされるに至つてはいないというのが実情である。

しかるに、本発明は水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)と、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B)とを配合して用いること

により、水希釈が可能な2液混合1液型で、しかも安定性の高い被膜形成用樹脂組成物を提供するものであつて、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物（以下アミン付加物ともいう。）を酸性物質で中和せしめた上記付加物(A)と、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を該アミン付加物中の活性水素に、少なくとも2個のブロック化されたイソシアネート基を存在せしめるような割合で付加させて得られる付加生成物をさらに酸性物質で中和せしめた上記硬化剤(B)とを、後者硬化剤(B)中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(A)中の活性水素の1.0~1.00当量多くなるような割合で、好ましくは2.0~7.0当量多の割合で配合されたものにして、耐食性、付着性、表面平滑性などエポキシ樹脂本来のすぐれた塗膜特性を有し、しかも水溶性塗料として低公害ないしは省資源化がはかれる水溶性熱硬化型被膜形成用樹脂組成物を提供するにある。

ここにおいて、前記硬化剤(B)とは、たとえば以下に記載するようにして得られる、エポキシ樹脂-アミン付加物と部分ブロック化イソシアネート化合物との反応物を酸性物質で中和して得られる水溶性で安定化されたものにして、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られるエポキシ樹脂-アミン付加物中の活性水素に、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を、少なくとも2個のブロック化されたイソシアネート基が存在するように付加せしめて得られる反応物をさらに酸性物質で中和したものを指称し、該ブロック化されたイソシアネート基におけるそれぞれブロック剤とイソシアネート基との解離平衡速度が温度に依存して比較的高温になると、このブロック剤が解離し揮発して遊離のイソシアネート基が再生されて硬化剤としての役割を果たすものをいう。

この硬化剤(B)は次のようにして2段階で製造される。まず、ポリイソシアネート化合物、好ましくはジイソシアネート化合物とブロック剤とを反応せしめて1分子中に遊離のイソシアネート基とブロック化されたイソシアネート基との両方が存在する一種の中間体を調整する。

他方、エポキシ樹脂、好ましくは1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有するポリエポキシ

Dに、第1級アミンおよび/または第2級アミンを、該アミン中の活性水素の当量数とエポキシ当量数とが1:1の比率となるように反応させて得られるエポキシ樹脂-アミン付加物を調整する。

次いで、このエポキシ樹脂-アミン付加物中の活性水素に先の中間体、つまり部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を付加せしめ、しかるのちこの付加生成物中に存在する第3級アミノ基を酸性物質で中和することにより硬化剤(B)が得られる。

このさい、酸性物質で中和する前の段階、ないしはポリイソシアネート化合物が部分的にブロック化されて中間体を得る段階において、常温で固体である場合が多いので、そのような場合には適当な溶媒を用いて行なうのが好ましく、かかる溶媒としては遊離のイソシアネート基に対して不活性で、なおかつ相溶性のある、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはジオキサンが代表的なものである。

そして、ポリイソシアネート化合物とブロック剤との反応は発熱反応であるので、この発熱の影響を最小にするように80℃以下、好ましくは30~15℃の温度で行なうのがよく、またこのさいのポリイソシアネート化合物とブロック剤との使用モル比率は1:0.9~1.1なる範囲が適当である。

他方、かくして得られた部分的にブロック化されたイソシアネート化合物をエポキシ樹脂-アミン付加物に反応させるときの温度は常温から100℃程度まであり、とくに30~70℃が好ましく、またこの反応は無触媒下でも、触媒の存在下でも行ないうるが、必要の場合には、この種の反応に常用されるウレタン化触媒が有効であり、ジブチル錫ジラウレート、2-エチルカプロン酸亜鉛、オクチル酸錫などの如き金属塩類を代表として挙げる事ができる。

また、ポリイソシアネート化合物としては、1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 3-フエニレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシア

(3)

特公 昭59-5631

5

6

ネット)。4-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

さらに、ブロック剤としてはフェノール、クレゾール、1-ブチルフェノールの如きモノフェノール類；メタノール、エタノール、プロパノール、1-ブタノール、1-アミルアルコール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、モノメチルグリコールエーテル、モノエチルグリコールエーテルの如きモノアルコール類；アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム、ブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシムの如きオキシム類； α -カプロラクタムの如きラクタム類；N-メチルアエリン、N-メチルトルイジンの如き第2級芳香族アミンなどの一連の化合物が挙げられる。

これにおいて、上記ブロック剤として、特に、比較的低溶解性のものであるときは、当硬化剤組成を構成する一方の前記エポキシ樹脂-アミン付加物中の活性水素のすべてに、もう一方の前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を付加させ、かつ、こうした活性水素を有さない溶剤を使用することによれば、該硬化剤組成の保存安定性が良く、増粘を防止することができる。

他方、本発明組成物における主剤ともいえるべき前記の水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)は、エポキシ樹脂、好ましくは1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有するポリエポキシドに、第1級アミンおよび/または第2級アミンを、該アミンの活性水素が上記エポキシ基と当量に近いような比率、好ましくは0.8~1.1:1なる比率で反応させて得られるエポキシ樹脂-アミン付加物を酢酸、乳酸などの酸性物質で中和することにより製造されるもので、なんらブロック化イソシアネートで変性されていないものをいう。

これにおいて、上記の水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)および前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤組成を得るために使用されるポリエポキシドの代表的なものを例示すれば、エポキシクロヒドリンまたは β -メチルエポキシクロヒドリンとビスフェノールAまたはビスフェノールBとから得られるエポキシ樹脂、ノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、アミノフェノールの

ポリグリシジルエーテル、レゾルシンのジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ヒドロキシ安息香酸のグリシジルエーテル・エステル；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、またはビスフェノールAのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド付加物の如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル；アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸またはダイマー酸の如きポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、あるいはポリグリシジルアミンなどが挙げられ、そのほかにポリメチルグリシジルエーテルまたはポリメチルグリシジルエステルも使用でき、さらには場合により、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテルまたはアリルグリシジルエーテル；「カージュラE」(オランダ国シェル社製、分岐状脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステル)あるいは α -オレフィンオキシドなどの如きモノエポキシ化合物を併用することができる。さらにまた、前記したポリエポキシドをカルボキシル基含有化合物、フェノール性水酸基含有化合物および/またはイソシアネート基含有化合物で変性したものも使用することができる。

これらは単独であるいは2種以上の混合物として使用してもよい。

其中、前記水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)用としては、(β -メチル)エポキシクロヒドリンとビスフェノールAとから得られ、平均分子量が300~4,500、好ましくは800~3,500なる範囲内にあるジエポキシドを主成分とするのが好ましく、他方、前記硬化剤組成のエポキシ樹脂-アミン付加物としては、多価アルコールのポリグリシジルエーテルあるいはポリカルボン酸のポリグリシジルエステルを主成分とするのが好ましい。

また、後者硬化剤組成のエポキシ樹脂の平均分子量は該アミン付加物に対しては、さらにこれに

部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を付加せしめる結果、分子量も大きくなり粘度も高くなり、水溶性もむずかしくなるので、好ましくは139~2000程度がよい。

さらに、この硬化剤(II)として親水性の結合を多く有するポリエポキシドを用いれば、これにより比較的分子量の高い、親水性を有さないビスフェノールAのジグリシジルエーテルなどを用いたエポキシ樹脂-アミン付加物(A)に対してその水溶化を補うことができる。

次に、かかる上記のポリエポキシドを変性するのに用いられる第1級アミンないしは第2級アミンとしては、とくに脂肪族アミノ化合物が好ましく、そのうちモノアミン化合物としては、プロピルアミン、ブチルアミン、ジェチルアミン、ジブチルアミンの如きモノおよびジアルキルモノアミン；エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンの如きモノおよびジアルカノールモノアミンなどの一連の化合物が、ポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン；N-アミノエタノールアミン、ジェチルアミノプロピルアミンなどの一連の化合物が挙げられる。また、これら上記の脂肪族アミノ化合物と併用することができるアミノ化合物としては、N-メチルアエリン、トルイジン、ベンジルアミン、モーキシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンの如き芳香族アミノ化合物などが挙げられるが、得られるエポキシ樹脂-アミン付加物を酸性物質で中和するさいに該付加物の水溶性が損われない程度の量で併用するのが好ましいことは勿論である。

そして、上記した各種のアミノ化合物のうちで、とくにポリアミン化合物を使用する場合には、前記ポリエポキシドとの付加反応中のゲル化を避けるべく、ポリエポキシドをポリアミン化合物中に滴下せしめる方法が好ましい。

また、かかるエポキシ樹脂-アミン付加物(A)の製造時においてその反応条件を緩和すべく、あるいは該アミン付加物(A)もしくはかかるタイプのエポキシ樹脂-アミン付加物に対してさらに、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を付加した硬化剤(II)のそれぞれの反応終了後における

中和、水希釈前の融点ないしは粘度を下げるべく溶媒を使用してもよく、こうした適当な溶媒としては、親水性のプロパノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール、3-メチルメトキシエタノール、2-エチルヘキサノールの如きものが挙げられる。

以上のようにして得られたそれぞれ水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)と、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(II)とは、兩者を酸性物質で中和するに先立つて一旦混合しておき、しかるのち中和、水希釈を行なつてもよければ、それぞれを別個に酸性物質で中和し、水希釈したのちに混合してもよく、本発明はこの両者を包含するものである。

かかる中和に使用される前記酸性物質としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸の如き有機酸、あるいは磷酸、塩酸の如き無機酸が代表的なものである。かかる酸性物質の使用量は前記(A)、(II)両付加物を水に可溶となすに十分な量であることが必要であり、該両付加物中に存在する活性アミン性窒素当量に対し、0.3~0.6倍の酸当量となるのが好ましい。

このようにして得られた本発明の樹脂組成物はそのままクリヤーの形で、あるいは顔料ないしは染料などの慣用の着色剤で着色された形で、スプレー、はけ塗り、ローラーコーティング、浸漬塗りなどの適当な方法で、金属、スレート、アスベストなどに塗着し、前記ブロック化剤の溶解温度付近で焼付けて用いるのに適している。このさい、かかるブロック化剤の溶解温度を下げる目的でウレタン生成用触媒を配合物に対して0.01~4重量部の範囲で添加してもよく、かかる触媒としてはジブチル錫ジラウリレート、酢酸錫、オクチル酸錫のような酸化合物が好ましいが、勿論その他公知慣用のウレタン生成用触媒も用いられる。

また、本発明組成物を構成する前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)と水溶性硬化剤(II)とのそれぞれには第3級アミノ基が含まれており、該アミノ基は酸性物質で中和されてカチオン種となるので、本発明組成物をカチオン電着塗着法に用いて金属表面上に塗膜を形成させることもできる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明することにするが、以下において部およびgとあるの

(5)

特公 第59-5631

10

9

は、特に断わりのない限り、すべて重量基準であるものとする。

参考例 1

水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(A)の調製例
エポキシ当量が572である「エポクロン4050」
(大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノールA-
エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂)979g
を、ブチルセロソルブの568gに溶解し、次い
でこれに90~100℃で約1時間に亘つて75.1
gのN-メチルエタノールアミンを滴下し、しか
るのち120℃に1時間保持して、不揮発分65
%のエポキシ樹脂-アミン付加物ワニス(A-1)
を得た。

参考例 2

同上

エポキシ当量が784である「エポクロン
3050」(同上)の3056gを1759gの
ブチルセロソルブに溶解し、次いでこれに61.1
gのモノエタノールアミンを90~100℃で約
1時間を亘りして滴下し、続いて同温度において約
1時間に亘り150.2gのN-メチルエタノール
アミンを滴下し、しかるのち120℃に1時間保
持して、不揮発分65%のエポキシ樹脂-アミン
付加物ワニス(A-2)を得た。

参考例 3

同上

エポキシ当量946なるビスフェノールF-
エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂の946gを
使用し、かつ、ブチルセロソルブおよびN-メチ
ルエタノールアミンの量をそれぞれ438gおよ
び75.1gに変更する以外は、参考例1と同様の
操作を繰返して、不揮発分70%のエポキシ樹脂
-アミン付加物ワニス(A-3)を得た。

参考例 4

同上

エポキシ当量1088なるビスフェノールD-
p-メチルエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂
の1088gを使用し、かつ、ブチルセロソルブ
の量を498gに変更する以外は、参考例3と同
様に行なつて、不揮発分70%のエポキシ樹脂-
アミン付加物ワニス(A-4)を得た。

参考例 5

同上

エポキシ当量200なるビスフェノールA-

エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂の200gに、
ウレタンプレポリマーとして、ポリプロピレング
リコールのトリレンジイソシアネート付加物
(NCO含有率=5%)の10gを加えて100
℃で3時間反応し、さらにこれに75.1gのビス
フェノールAを反応せしめて、エポキシ当量
970なるウレタン変性されたエポキシ樹脂を得
た。

次いで、この変性エポキシ樹脂295gを171
gのブチルセロソルブに溶解し、90~100℃
で約1時間に亘つて22.8gのN-メチルエタノ
ールアミンを滴下し、しかるのち120℃で1時
間保持して、不揮発分65%のエポキシ樹脂-ア
ミン付加物ワニス(A-5)を得た。

参考例 6

部分プロツク化イソシアネート付加エポキシ樹
脂-アミン付加物硬化剤(B)の調製例

エポキシ当量174なるポリプロピレングリ
コールのp-メチルジグリシジルエーテルの174
gを、75.1gのN-メチルエタノールアミンに
90~100℃で約1時間に亘つて滴下せしめた
のち、さらに120℃に1時間保持して、エポキ
シ樹脂-アミン付加物を得た。

次いで、50℃まで冷却したのち、上記付加物
に15gのジオキサンを加え、続いて予め174g
の2,4-トリレンジイソシアネート(55%
ジオキサン含量として使用)に30℃以下で871
gのメチルエチルケトンオキシムを反応せしめて
得られた半プロツク化イソシアネートの65%
溶液806.6gを、50℃以下で3時間に亘つて
滴下し、さらにこの反応混合物を50℃に約1時
間保持し、しかるのち119gのブチルセロソ
ルブを加えて、不揮発分65%なる半プロツク化イ
ソシアネート基の付加されたエポキシ樹脂-ア
ミン付加物硬化剤(B-1)を得た。

参考例 7

同上

エポキシ当量303なるポリプロピレングリ
コール・ジグリシジルエーテル303g、およびジ
エタノールアミン105gを使用し、かつ、ジオキ
サン、参考例6で用いたメチルエチルケトンオキ
シム半プロツク化2,4-トリレンジイソシアネ
ートの65%ジオキサン溶液およびブチルセロ
ソルブの量をそれぞれ78g、793gおよび142

9に、そして上記ジエタノールアミンの滴下時間を3時間に変更する以外は、参考例5と同様の操作を繰返して不揮発分65%なる半ブロック化イソシアネート基が付加したエポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B-2)を得た。

参考例 8

同上

エポキシ当量142なるトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル142gを75.1gのジメチルエタノールアミンに、90~100℃で約3時間に亘つて滴下し、さらに120℃に1時間保持した。

次いで50℃に冷却したのち、これに43.1gのジオキサンを加え、続いて参考例6で用いたメチルエチルケトンオキシム半ブロック化トリレンジイソシアネートの55%ジオキサン溶液403.3gを60℃以下で約3時間に亘つて滴下した。

この反応混合物を50℃に約1時間保持したのち、73.7gのブチルセロソルブを加えて不揮発分65%の半ブロック化イソシアネート基が付加したエポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B-3)を得た。

参考例 9

同上

参考例7と同様にしてエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。次いで、これを50℃に冷却したのち、134gのジオキサンを加え、続いて予め、174.1gの2,4-トリレンジイソシアネートに107.3gのジオキサンと0.29gのジブチル錫ジラウレートとを加え、15~30℃で76.1gのエチレングリコール・モノメチルエーテルを反応させて得られた半ブロック化イソシアネートの70%ジオキサン溶液70.2gを60℃で3時間に亘つて滴下した。

しかるのち、この反応混合物を50℃で約1時間保持したのち、145gのブチルセロソルブを加えて不揮発分65%の、半ブロック化イソシアネート基が付加したエポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(B-4)を得た。

実施例 1

参考例1で得られたエポキシ樹脂-アミン付加物ワニス(A-1)70部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部および酢酸1.93部を混合し、さらにイオン交換水にて希釈して、粘度

(フオードカッブ4:25℃)が約30秒になるように調整した。

次いで、かくして得られた水性グリーナー塗料をハンドスプレーにて、サンドペーパー(#400)処理後にアセトン脱脂した冷間圧延鋼板(JIS G-3141)上に塗布し、150℃で20分間焼付けして塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果は第1表に示した。

実施例 2

参考例2で得られたエポキシ樹脂-アミン付加物ワニス(A-2)70部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部および酢酸1.64部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 3

参考例2で得られたワニス(A-2)83部、参考例8で得られた硬化剤(B-3)17部および酢酸1.74部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 4

参考例3で得られたワニス(A-3)70部、参考例6で得られた硬化剤(B-1)30部および酢酸2.20部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 5

参考例3で得られたワニス(A-3)70部、参考例8で得られた硬化剤(B-3)30部および酢酸2.42部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 6

参考例4で得られたワニス(A-4)70部、参考例6で得られた硬化剤(B-1)30部および酢酸2.02部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 7

参考例4で得られたワニス(A-4)70部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部および酢酸1.90部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

(7)

特公 昭59-5631

13

14

実施例 8

参考例5で得られたワニス(A-5)70部、
参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部およ
び酢酸1.94部を混合し、以後は実施例1と同様
にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表
に示した。

実施例 9

参考例5で得られたワニス(A-5)77部、
参考例8で得られた硬化剤(B-3)23部およ
び酢酸2.18部を混合し、以後は実施例1と同様
にして塗膜を得た。その塗膜についての性能試験
結果を第1表に示した。

実施例 10

参考例5で得られたワニス(A-5)70部、
参考例9で得られた硬化剤(B-4)30部およ

び酢酸1.90部を混合し、さらにイオン交換水
332部で希釈して固形分15%、pH6.0なる
電着液を作り、冷間圧延鋼板をカソードとして、
130Vなる電圧で1分間電着せしめ、水洗し
たのち220℃で20分間焼付けして塗膜を得た。
その塗膜性能の結果は第1表に示した。

比較例

水溶性アルキッド樹脂「ウォーターゾールS-
126」(大日本インキ化学工業(株)製品;不揮
発分50%)の85%と、水溶性メラミン樹脂「ワ
ーターゾールS-695」(同上社製品;不揮
発分65%)の15%とを混合した以外は、実施
例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗
膜性能の試験結果を第1表に示した。

第 1 表

主 成 分	試 験 条 件	実 施 例										比 較 例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
		A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	A-5	
エポキシ樹脂	アミン付加物	A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	A-5	「ウタ-ター-」 -A-B-125」
硬化 剤	半アロワク化ジイソシアネート付加物 したエポキシ樹脂-アミン付加物	B-2	B-2	B-3	B-1	B-3	B-1	B-2	B-2	B-3	B-4	「ウタ-ター-」 -A-B-125」
膜 厚 (μ)		21 ± 2										21 ± 2
耐 熱 性	三蒸「ユニ」銅線 (1kg)	3H	3H	3H	3H	2H	2H	2H	2H	3H	2H	2H~3H
クロスカット 試 験	1mm幅セロファンテープ粘着	100/100										100/100
デュボラン衝撃	四 1 kg (cm)	>50	>50	>50	>50	>50	30	30	>50	40	>50	20
	五 1 kg (cm)	>50	>50	>50	>50	>50	30	30	>50	40	>50	20
エリクセン	mm	>6	>6	>6	>6	>6	4	4	>6	5	>6	4
トルエン・ラ ベンゲ・テスト	往 復 50 回	優	優	優	優	優	優	良	優	優	優	可
耐ソルトス レ- (35℃)	180時間クロスカット部 セロファンテープ粘着 (mm)	3	3	<1	2	2	4	4	<1	<1	<1	5